

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 773 086

(21) N° d'enregistrement national : 97 16832

(51) Int Cl<sup>6</sup> : B 01 J 25/04, C 07 C 209/48 // (B 01 J 25/04, 103:62,  
103:64, 103:32, 103:48, 103:34, 103:40, 103:50, 103:54,  
103:20, 103:52, 103:60)

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.12.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHODIA FIBER AND RESIN INTER-  
MEDIATES Societe par actions simplifiee — FR.

(72) Inventeur(s) : BOSCHAT VINCENT et LECONTE  
PHILIPPE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) PROCÉDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION PROCÉDE D'HYDROGENATION  
DE COMPOSÉS COMPRENNANT DES FONCTIONS NITRILES.

(57) La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrogénéation, et des procédés d'hydrogénéation réalisés avec un catalyseur comprenant au moins le catalyseur régénéré.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de régénération des catalyseurs de type Raney utilisés dans les procédés d'hydrogénéation totale ou partielle de composés comprenant des fonctions nitriles en fonctions amines. Ce procédé consiste à traiter le catalyseur usé par une solution basique et éventuellement à soumettre également ce catalyseur à une hydrogénéation avant un lavage pour éliminer les impuretés présentes sur le catalyseur. Ainsi, le procédé de régénération de l'invention permet de récupérer jusqu'à 100% de l'activité catalyseur.

FR 2 773 086 - A1



PROCEDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION  
PROCEDE D'HYDROGENATION DE COMPOSES COMPRENANT DES FONCTIONS  
NITRILES

5        La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur  
d'hydrogénéation, et des procédés d'hydrogénéation réalisés avec un catalyseur  
comportant au moins le catalyseur régénéré.  
10      Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de régénération des  
catalyseurs de type Raney utilisés dans les procédés d'hydrogénéation totale ou partielle  
de composés comportant des fonctions nitriles en fonctions amines.

15      L'hydrogénéation des composés comportant des fonctions nitriles en composés  
aminés est mise en oeuvre industriellement depuis très longtemps.  
Ainsi, l'hexaméthylène diamine, un composé utilisé notamment pour la fabrication du  
polyhexaméthylène adipamide appelé également PA66 et connu sous le nom "Nylon",  
20      est fabriqué industriellement par hydrogénéation de l'adiponitrile en présence d'un  
catalyseur Nickel de Raney. Ce procédé est notamment décrit dans le brevet  
US 3 821 305. D'autres procédé d'hydrogénéation de composés nitriles ou polynitriles en  
composés aminés sont décrits dans les brevets US 3 372 195, US 2 287 219,  
US 2 449 036, US 3 565 957, US 3 998 881, US 4 186 146, US 4235 821,  
25      US 4 254 059, WO 95/17 959.

Ces documents se rapportent à l'hydrogénéation de différents composés nitriles  
aliphatiques, aromatiques, substitués, insaturés ....

30      Ces brevets concernent également des procédés qui sont mis en oeuvre en  
présence de solvant, de soude et d'ammoniac. Ils sont généralement mis en oeuvre  
avec des catalyseurs type Raney tels que le nickel de Raney ou le cobalt de Raney.

La préparation de ces catalyseurs de Raney est décrit depuis très longtemps,  
et notamment dans le brevet US 1 638 190 et dans J.A.C.S. 54,4116 (1932).

Un procédé de préparation à partir d'alliage nickel, molybdène, aluminium est décrit  
dans le brevet US 2 948 887.

35      Il a également été proposé des catalyseurs d'hydrogénéation type Raney à effet  
catalytique amélioré par dopage avec d'autres éléments métalliques. Par exemple,  
le brevet US 4 153 578 décrit un catalyseur Nickel de Raney comportant du molybdène.  
Ce catalyseur est notamment utilisé pour la réduction des aldéhydes en alcools.

Il a également été proposé des procédés d'hydrogénéation de composés  
polynitriles par réduction de certaines fonctions nitriles pour produire des composés  
comportant des fonctions nitriles et amines. Une application développée est  
l'hydrogénéation partielle, appelée hémihydrogénéation de dinitriles aliphatiques tels que

l'adiponitrile en aminonitriles tels que l'aminocapronitrile. Ainsi, le brevet US 4 389 348 décrit l'hémihydrogénéation de dinitrile en oméga-aminonitrile par l'hydrogène, en milieu solvant aprotique et ammoniac et en présence de rhodium déposé sur un support basique. Le brevet US 5 151 543 décrit l'hémihydrogénéation de dinitriles en aminonitriles 5 dans un solvant en excès molaire d'au moins 2/1 par rapport au dinitrile, comprenant l'ammoniac liquide ou un alcool contenant une base minérale en présence d'un catalyseur type Nickel de Raney ou cobalt de Raney.

De même, la demande de brevet WO 93/16 034, décrit un procédé 10 d'hémihydrogénéation de l'adiponitrile en aminocapronitrile en présence de catalyseur Nickel de Raney d'une base et d'un complexe d'un métal de transition.

Dans les documents cités, le problème de la diminution de consommation de catalyseur soit par une meilleure récupération, soit par recyclage n'est pas envisagé.

La récupération du catalyseur d'hydrogénéation est envisagée dans le cas de 15 l'hydrogénéation complète par le brevet US 4 429 159 qui décrit un procédé de prétraitement du catalyseur Nickel de Raney par un carbonate pour diminuer l'entraînement de celui-ci dans le flux d'hexaméthylène diamine. Le catalyseur ainsi récupéré peut être recyclé après lavage avec de l'eau, en mélange avec un catalyseur neuf.

Il a également été décrit des procédés de régénération des catalyseurs utilisés 20 dans des procédés d'hémihydrogénéation dans les demandes de brevets WO 97/37964 et WO 97/37963. Les catalyseurs sont traités par un flux d'hydrogène à une température comprise entre 150 et 400°C, en absence de tout liquide ou solvant. Les catalyseurs après régénération par traitement à l'hydrogène sont lavés par de l'eau jusqu'à pH neutre et éventuellement conditionnés par de l'ammoniac liquide. 25 Ces procédés de régénération mettent en oeuvre un traitement à température élevée qui peut provoquer un frittage partiel du catalyseur. En outre, ces procédés ne permettent pas de récupérer une activité catalytique totale notamment quand le procédé d'hydrogénéation des composés nitriles est réalisé en milieu liquide et plus particulièrement en présence d'un composé basique.

30 Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrogénéation du type catalyseur de Raney permettant de récupérer une activité sensiblement équivalente à celle d'un catalyseur neuf.

A cet effet, l'invention propose un procédé de régénération d'un catalyseur de type catalyseur de Raney d'hydrogénéation totale ou partielle des fonctions nitriles en 35 fonctions amines de composés organiques caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le catalyseur usé séparé du milieu réactionnel d'hydrogénéation, avec une solution aqueuse d'un composé basique présentant une concentration en anion supérieure à 0,01 mol/l, à maintenir le mélange à une température inférieure à 130°C, puis à laver le catalyseur

traité par de l'eau ou une solution aqueuse basique jusqu'à un pH final des eaux de lavage compris entre 12 et 13.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, le procédé de régénération du catalyseur peut comprendre une hydrogénéation de celui-ci mis en oeuvre par traitement du catalyseur sous atmosphère d'hydrogène à une température inférieure à 130°C.

Selon l'invention, la mise sous atmosphère d'hydrogène du catalyseur peut être réalisée avant le maintien en température du mélange catalyseur usé/solution basique. Dans ce cas, le traitement basique et l'hydrogénéation du catalyseur usé sont réalisés 10 simultanément.

Dans un autre mode de réalisation, l'hydrogénéation du catalyseur est réalisé avant l'étape de mélange avec la solution aqueuse basique. Enfin, il est également possible de soumettre à l'étape d'hydrogénéation, le catalyseur traité par une solution basique et éventuellement lavé.

15 D'un point de vue économique et de simplicité de mise en oeuvre, le procédé consistant à réaliser simultanément le traitement par une solution basique et hydrogénéation est préféré.

Les différentes caractéristiques et définitions des produits ou conditions opératoires décrites ci-après sont applicables à tous les modes de réalisation cités 20 ci-dessus.

Le procédé de régénération de l'invention peut-être réalisé en discontinu ou en continu.

25 Le procédé de l'invention permet une régénération du catalyseur d'hydrogénéation ou d'hémihydrogénéation à basse température évitant ainsi une détérioration du catalyseur, plus particulièrement une diminution de l'effet dopant des éléments métalliques contenus dans le catalyseur de Raney.

Selon l'invention, les catalyseurs pouvant être régénérés par le procédé décrit ci-dessus sont les catalyseurs type Raney tel que, par exemple le Nickel de Raney, le cobalt de Raney. Ces catalyseurs peuvent comprendre avantageusement un ou 30 plusieurs autres éléments, souvent appelés dopants, tels que par exemple le chrome, le titane, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le vanadium, le zirconium, le fer, le zinc et plus généralement les éléments des groupes IIB, IVB, IIIB, VB, VIB, VIIIB, et VIII de la table périodique de Mendeleev. Parmi ces éléments dopants, le chrome, le fer et/ou le titane, ou un mélange de ces éléments sont considérés comme les plus 35 avantageux et sont présents habituellement à une concentration pondérale (exprimée par rapport au métal nickel ou cobalt de Raney) inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 %.

Les catalyseurs de Raney comprennent souvent des traces de métaux présents dans l'alliage utilisé pour la préparation desdits catalyseurs. Ainsi, l'aluminium est notamment présent dans ces catalyseurs.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la solution aqueuse basique 5 utilisée pour traiter le catalyseur est une solution d'une base alcaline ou de l'ammoniaque. De préférence, le composé basique présente une solubilité dans l'eau élevée.

A titre de composés basiques convenables, on peut citer la soude, la potasse, l'hydroxyde de lithium ou de césum.

10 Avantageusement, la concentration en anions de cette solution basique est comprise entre 0,01N et 10 N, de préférence comprise entre 0,02 N et 7 N.

La concentration pondérale du catalyseur dans la solution basique est comprise entre 5 et 30 % par rapport au milieu réactionnel.

15 Dans les variantes comprenant un traitement par l'hydrogène, le milieu réactionnel est soit constitué de la solution basique et du catalyseur tel que décrit précédemment, soit du catalyseur usé seul, ou du catalyseur traité par la solution basique et éventuellement lavé. Le réacteur est mis sous une pression partielle d'hydrogène, avantageusement supérieure à  $10^5$  Pa.

20 Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à une température inférieure à 130°C, de préférence comprise entre 100°C et 130°C pendant une durée déterminée par l'expérience et un étalonnage préalable du procédé. Cette durée est de l'ordre de quelques heures, avantageusement comprise entre 1 heure et 10 heures.

25 Pour permettre un échange avec l'hydrogène contenu dans le réacteur, le milieu réactionnel est avantageusement agité. Bien entendu, d'autres procédés d'alimentation de l'hydrogène, tels que barbotage, colonne à remplissage pourraient être utilisés pour la réalisation de ce traitement sans sortir de l'invention. Toutefois, un des avantages du procédé de l'invention est de permettre d'obtenir un traitement efficace avec un rendement de régénération élevé sans nécessité des procédés complexes pour favoriser le contact de l'hydrogène et du catalyseur.

30 Après avoir été traité par une solution basique et éventuellement subi une hydrogénéation, le catalyseur est soit extrait du milieu soit concentré dans ce milieu par les techniques habituelles de concentration ou séparation telles que, par exemple, filtration, décantation, centrifugation, évaporation ou analogues. Le catalyseur ainsi séparé ou concentré est soumis à une étape de lavage pour éliminer partiellement la 35 solution basique et également toutes les impuretés et composés qui limitent l'activité du catalyseur.

Ce lavage peut être effectué soit par de l'eau soit par une solution basique diluée. En effet, le lavage permet d'éliminer toutes les impuretés mais doit maintenir le pH du catalyseur à une valeur supérieure à 12, avantageusement compris entre 12 et 13. Ce pH est contrôlé par la mesure de celui des eaux de lavages.

5 Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, notamment quand le procédé de régénération est réalisé en continu, la solution de lavage est une solution basique de concentration comprise entre 0,01 N et 0,1N.

Le catalyseur ainsi régénéré peut être utilisé soit seul, soit en mélange avec un catalyseur neuf dans les procédés d'hydrogénéation de composés comprenant des 10 fonctions nitriles.

L'invention a également pour objet un procédé d'hydrogénéation de composés comprenant au moins une fonction nitrile en composés aminés tel que décrit, par exemple, dans la demande de brevet WO 95/19 959.

15 Ce procédé consiste brièvement à ajouter le composé nitrile dans un milieu réactionnel selon une concentration pondérale comprise entre 0,001 % et 30 % par rapport au poids total du milieu réactionnel.

Le milieu réactionnel est un milieu liquide qui contient au moins un solvant. Ce milieu réactionnel contient avantageusement de l'eau dans une quantité de 20 préférence inférieure ou égale à 50 %, préférentiellement comprise entre 0,1 et 15 % en poids.

En complément à l'eau, un solvant du type alcool et/ou amide peut être prévu tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, les glycols, des polyols, le diméthylformamide ou le diméthylacétamide. Ce solvant, quand l'eau est présente, représente deux à quatre parties en poids par partie d'eau présente.

25 Dans un mode de réalisation préféré, le milieu réactionnel comprend également l'amine dont la préparation est visée par le procédé d'hydrogénéation. Ainsi, dans le cas de l'hydrogénéation de l'adiponitrile en hexaméthylène diamine, le procédé est réalisé en présence d'hexaméthylène diamine.

La concentration pondérale en amine est comprise entre 50 % et 99 % en poids 30 par rapport au poids total du solvant du milieu réactionnel.

Le milieu réactionnel comprend avantageusement un composé basique quand le catalyseur est du type Raney.

Cette base est présente à une concentration supérieure à 0,1 mol/kg de catalyseur, de préférence entre 0,1 et 10 mol/kg.

35 La réaction d'hydrogénéation est réalisée en maintenant dans l'enceinte une pression en hydrogène convenable c'est-à-dire comprise avantageusement entre 0,10 et 10 MPa, et une température du milieu réactionnel inférieure à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 100°C.

Le procédé ci-dessus est donné à titre d'illustration. L'invention peut également s'appliquer à d'autres procédés dans lesquels l'hydrogénéation est réalisée en présence d'ammoniac par exemple.

L'invention a également pour objet un procédé d'hémihydrogénéation de composés 5 comprenant au moins deux fonctions nitriles dans lesquels au moins une fonction nitrile est réduite en fonction amine.

De tels procédés sont notamment utilisés pour la synthèse de composés aminonitriles qui par hydrolyse cyclisante donnent des lactames. Ces lactames sont des monomères pour la fabrication d'homopolyamides.

10 Ainsi, une des applications industrialisées est la fabrication du caprolactame, monomère du polyamide 6, obtenu par hémihydrogénéation de l'adiponitrile en aminocapronitrile et hydrolyse cyclisante de ce composé en caprolactame.

15 Ce procédé est notamment décrit dans les demandes de brevet WO 93/16 034, WO 93/12 073, US 4 248 799. Ce procédé utilise comme catalyseur un Nickel de Raney.

Ainsi, dans ce procédé, l'adiponitrile est ajouté dans un milieu réactionnel comprenant une base alcaline et/ou de l'ammoniaque, de l'hydrogène, un catalyseur Nickel de Raney et un complexe d'un métal de transition. Le milieu réactionnel peut contenir un solvant tel qu'un alcool.

20 Le catalyseur est soit dispersé dans le milieu réactionnel, soit supporté sur un lit fixe.

Dans un autre mode de réalisation le catalyseur de Raney (nickel ou cobalt) peut être traité avec un alcanolate alcalin, la réaction d'hydrogénéation pouvant être réalisée en absence d'eau et en présence d'un solvant aprotique tel que le tétrahydrofurane, 25 la dioxane, les diamines aliphatiques, les alcools ou les éthers.

Le procédé d'hémihydrogénéation peut également être réalisé en utilisant un catalyseur de Raney tel que le Nickel de Raney comprenant un élément dopant tel que défini précédemment.

Dans ce procédé, le milieu d'hydrogénéation comprend de l'eau à raison d'au moins 30 0,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides du milieu réactionnel, de l'aminonitrile et/ou de la diamine formées par l'hydrogénéation, et du composé nitrile non transformé. Le milieu réactionnel comprend également une base minérale forte, à savoir un hydroxyde alcalin présent à une concentration de 0,1 mol/kg à 3 mol/kg de catalyseur.

35 Dans ces procédés, les catalyseurs peuvent être constitués par un mélange de catalyseur neuf et de catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention. On peut également utiliser uniquement un catalyseur régénéré.

Les composés nitriles pouvant être réduits totalement ou partiellement par les procédés de l'invention sont, à titre d'exemple, les composés alpha - oméga dinitriles comportant une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée de 1 à 12 atomes de carbone tels que l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, 5 le succinonitrile, le glutaronitrile ou un mélange de ces composés.

De manière générale, les catalyseurs pouvant être régénérés par le procédé de l'invention sont avantageusement utilisés en association avec un composé basique dans les procédés d'hydrogénéation des composés nitriles.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des 10 exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif sans effet limitatif.

**Exemple 1 : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hydrogénéation de l'adiponitrile (ADN) en hexaméthylène diamine (HMD)**

15 L'hydrogénéation de l'adiponitrile (AdN) est réalisée à l'aide d'un catalyseur à base de Nickel de Raney 50 (dopé à 1,8 % de Cr et 1 % de Fe) en présence d'un hydroxyde alcalin tel que KOH et/ou NaOH, selon le procédé décrit dans le brevet WO 95/17 959.

Quand l'activité du catalyseur n'est plus satisfaisante pour une exploitation correcte du procédé d'hydrogénéation de l'adiponitrile, celui-ci est séparé du milieu 20 réactionnel pour être régénéré selon le procédé de l'invention. Le catalyseur traité dans le présent exemple a une activité égale à 30% de l'activité du catalyseur neuf.

L'activité des catalyseurs est déterminée par le test catalytique standardisé suivant:

On prélève environ 1 à 2 g de bouillie de Ni Raney, que l'on lave 6 fois avec 50 ml 25 d'eau distillée. On pèse exactement 0,40 g de catalyseur dans un pycnomètre. Le dit catalyseur est introduit dans un autoclave de 150 ml en acier inoxydable muni d'un système d'agitation, d'un système de chauffage, de moyens d'introduction d'hydrogène et de réactifs et de moyens de mesure et de contrôle de la température et de la pression. Avec le catalyseur, on entraîne aussi environ 0,4 g d'eau (cette quantité est 30 prise en compte dans la composition pondérale des 42 g de solvant réactionnel composé de 90 % d'HMD et de 10 % d'eau). On charge dans l'autoclave sous atmosphère d'argon l'HMD, l'eau et de la potasse (à raison de 0,05% en poids du mélange réactionnel soit 0,8 mol KOH/kg Ni). L'autoclave est purgé à l'azote et à l'hydrogène. Il est ensuite chauffé à 80°C et maintenu sous 25 bar d'hydrogène par 35 l'intermédiaire d'une réserve d'hydrogène. On met en route le système d'enregistrement de la pression d'hydrogène dans la dite réserve et on injecte rapidement 6 g d'AdN. L'hydrogénéation est suivie jusqu'à la fin de la consommation d'hydrogène.

La vitesse initiale d'hydrogénéation obtenue avec les catalyseurs usés et régénérés sont comparées à celle obtenue avec le Ni Raney 50 neuf, et l'activité d'un catalyseur est donnée par la formule suivante :

$$5 \quad Activité du catalyseur = \frac{Vitesse initiale avec le catalyseur}{Vitesse initiale avec le Ni Raney 50 neuf} \times 100$$

Le catalyseur usé ci-dessus est mélange avec une solution de soude 6N pour obtenir un mélange de composition massique suivante : Ni / NaOH 6N 18 / 82.

10 Ce mélange est chargé dans un ballon de 500 ml et agité pendant 3 h à reflux à 105 °C.

Le catalyseur est ensuite lavé à l'eau jusqu'à un pH égal à environ 12,5 pour éviter la précipitation des aluminoxydes de sodium sous forme de trihydroxydes d'aluminium, pour éviter une désactivation du catalyseur pendant le stockage. Le pH est contrôlé par mesure du pH des eaux de lavage.

15 L'activité du catalyseur pour la fabrication de HMD qui était de 30% est égale après régénération, à 90%.

**Exemple 2** : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hémihydrogénéation de l'Adiponitrile (ADN) en aminocapronitrile (ACN).

20 Le catalyseur utilisé dans un procédé d'hémihydrogénéation de l'adiponitrile en aminocapronitrile réalisée selon les conditions décrites dans le brevet WO 93/16 034 est un Nickel de Raney identique à celui décrit dans l'exemple 1.

25 Le catalyseur usé récupéré présente une activité égale à 10% de celle d'un catalyseur neuf.

Ce catalyseur est mélange avec une solution de soude 0,05N pour obtenir un rapport pondéral Catalyseur usé / phase liquide égal à 20/80.

Ce mélange est introduit dans un autoclave en acier inoxydable de 1,3 l équipé de façon similaire à l'appareil de 150 ml décrit précédemment.

30 Le réacteur est pressurisé à 20 bar avec de l'hydrogène, agité à 500 tr/min et chauffé à 120°C. Un transfert gaz/liquide élevé n'est pas nécessaire étant donné que la solubilité de l'hydrogène dans les conditions de régénération est suffisante. Après 1 h à 120°C, le réacteur est refroidi rapidement sous hydrogène et le mélange liquide/solide soutiré.

35 Le catalyseur est ensuite lavé en continu par une solution de NaOH 0,05 N.

L'activité du catalyseur avant régénération est de 10 %, après régénération cette activité est équivalente à celle du catalyseur neuf soit environ 100 %.

Exemple 3 : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hydrogénéation de l'Adiponitrile (ADN) en hexaméthylène diamine (HMD)

Le catalyseur usé de l'exemple 1 a été soumis à une régénération selon le  
5 procédé décrit à l'exemple 2, la solution de soude ayant une concentration de 3N au lieu de 0,05N.

L'activité du catalyseur régénéré est équivalente à celle du catalyseur neuf.

Exemple 4 : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé  
10 d'hémihydrogénéation de l'Adiponitrile (ADN) en aminocapronitrile (ACN) et hexaméthylène diamine

Les catalyseurs utilisés dans un procédé d'hydrogénéation de l'adiponitrile en HMD et ACN tel que décrit dans le brevet US 5 151 543 sont régénérés selon le procédé  
15 décrit à l'exemple 2 ci-dessus.

Les catalyseurs usés provenant de la synthèse de l'ACN et de la synthèse de HMD dont l'activité est respectivement de 30% et 10% présentent, après régénération, une activité égale à celle des catalyseurs neufs.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de régénération de catalyseurs de type catalyseur de Raney d'hydrogénéation totale ou partielle des fonctions nitriles en fonctions amines de 5 composés organiques, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le catalyseur usé extrait du milieu réactionnel avec une solution aqueuse d'un composé basique présentant une concentration en ions basiques supérieure à 0,01 mol/l, à maintenir le mélange à une température inférieure à 130°C, puis à laver le catalyseur traité par de 10 l'eau ou une solution basique avec un pH final des eaux de lavage compris entre 12 et 13.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est une solution de base alcaline, de l'ammoniaque.

15 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est une solution de soude d'hydroxyde de lithium, d'hydroxyde de césum.

20 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le lavage est effectué par une solution de soude de concentration comprise entre 0,01 N et 0,1N

25 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur usé, le catalyseur traité par une solution basique et éventuellement lavé, ou le mélange catalyseur usé/solution aqueuse basique avant ou après maintien à une température inférieure à 130°C, est mis sous atmosphère d'hydrogène et porté à une température inférieure à 130°C.

30 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange contenant le catalyseur à traiter est agité.

35 7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé de régénération est réalisé en continu, ou discontinu.

8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration pondérale en catalyseur usé dans le mélange catalyseur/solution basique 35 est comprise entre 5 % et 30 % par rapport au mélange.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur de type métal de Raney est choisi dans le groupe comprenant le nickel de Raney, le cobalt de Raney.

5        10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le catalyseur de Raney comprend un élément dopant constitué par un élément des groupes IIB, IVB, IIIB, VB, VIB, VIIIB et VIII de la table périodique de Mendeleev.

10      11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'élément dopant est choisi dans le groupe comprenant le titane, le chrome, le zirconium, le vanadium, le molybdène, le manganèse, le zinc, le tungstène, le fer.

15      12 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est utilisé en association avec un composé basique dans les réactions d'hydrogénéation.

20      13 - Procédé d'hydrogénéation de composés comprenant au moins une fonction nitrile en composés aminés, caractérisé en ce qu'il utilise un catalyseur comprenant jusqu'à 100 % en poids de catalyseur régénéré selon l'une des revendications 1 à 12.

25      14 - Procédé d'hémihydrogénéation de composés comprenant au moins deux fonctions nitriles en composés aminonitriles, caractérisé en ce qu'il utilise un catalyseur comprenant jusqu'à 100 % en poids de catalyseur régénéré selon l'une des revendications 5 à 12.

30      15 - Procédé selon la revendication 9 à 14, caractérisé en ce que le composé comprenant des fonctions nitriles est choisi dans le groupe comprenant les composés alpha - oméga dinitriles comportant une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée de 1 à 12 atomes de carbone tels que l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile ou un mélange de ces composés.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFA 552505  
FR 9716832

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 2 211 287 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 19 juillet 1974 * revendications 1,2 *	1,2,4, 9-11
X	US 2 604 455 A (REYNOLDS P W) 22 juillet 1952 * revendication 17 *	1
X	GB 833 592 A (STAMICARON) * revendications 1-5; exemple 1 *	1,5
X	DE 832 604 C (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * revendication 4 *	1,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J C07C
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	4 septembre 1998	Thion, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		L : cité pour d'autres raisons
O : divulgation non-écrite		& : membre de la même famille, document correspondant
P : document intercalaire		